

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2001-118576

(43)Date of publication of application : 27.04.2001

(51)Int.Cl.

H01M 4/58
H01M 10/40

(21)Application number : 11-300100

(71)Applicant : ASAHI GLASS CO LTD

(22)Date of filing : 21.10.1999

(72)Inventor : TSUSHIMA MANABU
MORIMOTO TAKESHI
KURUMA ISAMU

(54) SECONDARY CELL

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a secondary cell having superior characteristics in high withstanding voltage, high capacity or high speed charging and discharging cycles.

SOLUTION: A secondary cell has a positive electrode which has active carbon as main body, a negative electrode having carbon material which can adsorb or emit lithium ions whose intensity ratio I1360/I1580 of the peak near 1,360 cm⁻¹ to the peak near 1,580 cm⁻¹ in Lyman spectrum is 0.12 ~ 1.0 and carbon material which became graphite, its I1360/I1580 ratio being 0.01 ~ 0.115, and organic electrolyte including lithium base.

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号
特開2001-118576
(P2001-118576A)

(43)公開日 平成13年4月27日(2001.4.27)

(51)Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テーマコード*(参考)
H 0 1 M 4/58		H 0 1 M 4/58	5 H 0 0 3
10/40		10/40	Z 5 H 0 2 9

審査請求 未請求 請求項の数5 O L (全 5 頁)

(21)出願番号 特願平11-300100

(22)出願日 平成11年10月21日(1999. 10. 21)

(71)出願人 000000044

旭硝子株式会社

東京都千代田区有楽町一丁目12番1号

(72)発明者 對馬 学

神奈川県横浜市神奈川区羽沢町1150番地

旭硝子株式会社内

(72)発明者 森本 剛

神奈川県横浜市神奈川区羽沢町1150番地

旭硝子株式会社内

(72)発明者 車 勇

神奈川県横浜市神奈川区羽沢町1150番地

旭硝子株式会社内

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 二次電源

(57)【要約】

【課題】高耐電圧、高容量、かつ急速充放電サイクル特性に優れた二次電源の提供。

【解決手段】活性炭を主体とする正極と、ラマンスペクトルにおける 1360 cm^{-1} 近傍ピークと 1580 cm^{-1} 近傍ピークの強度比 I_{1360}/I_{1580} が $0.12\sim 1.0$ のリチウムイオンを吸蔵、脱離しうる炭素材料と I_{1360}/I_{1580} が $0.01\sim 0.115$ の黒鉛化した炭素材料とを含む負極と、リチウム塩を含む有機電解液と、を有する二次電源。

【特許請求の範囲】

【請求項1】活性炭を主体とする正極と、ラマンスペクトルにおける 1360 cm^{-1} 近傍のピーク強度 I_{1360} と 1580 cm^{-1} 近傍のピーク強度 I_{1580} の比 I_{1360}/I_{1580} が $0.12\sim 1.0$ であるリチウムイオンを吸蔵、脱離しうる炭素材料と I_{1360}/I_{1580} が $0.01\sim 0.115$ である黒鉛化した炭素材料とを含む負極と、リチウム塩を含む有機電解液と、を有することを特徴とする二次電源。

【請求項2】負極中に、前記黒鉛化した炭素材料が $5\sim 20$ 質量%含まれる請求項1に記載の二次電源。

【請求項3】前記黒鉛化した炭素材料が、気相成長炭素繊維を黒鉛化したものである請求項1又は2に記載の二次電源。

【請求項4】活性炭を主体とする正極と、リチウムイオンを吸蔵、脱離しうる炭素材料を含む負極と、リチウム塩を含む有機電解液と、を有する二次電源において、前記負極には、ラマンスペクトルにおける 1360 cm^{-1} 近傍のピーク強度 I_{1360} と 1580 cm^{-1} 近傍のピーク強度 I_{1580} の比 I_{1360}/I_{1580} が $0.01\sim 0.115$ である黒鉛化した気相成長炭素繊維が $5\sim 20$ 質量%含まれることを特徴とする二次電源。

【請求項5】前記リチウムイオンを吸蔵、脱離しうる炭素材料は、[002]面の面間隔が $0.335\sim 0.410\text{ nm}$ である請求項1、2、3又は4に記載の二次電源。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、耐電圧が高く、容量が大きく、急速充放電サイクル信頼性の高い二次電源に関する。

【0002】

【従来の技術】従来の電気二重層キャパシタの電極には、正極、負極ともに活性炭を主体とする分極性電極が使用されている。電気二重層キャパシタの耐電圧は、水系電解液を使用すると 1.2 V 、有機系電解液を使用すると $2.5\sim 3.3\text{ V}$ である。電気二重層キャパシタのエネルギーは電圧の2乗に比例するので、耐電圧の高い有機電解液の方が水系電解液より高エネルギーである。しかし、有機電解液を使用した電気二重層キャパシタでもそのエネルギー密度は鉛蓄電池等の二次電池の $1/10$ 以下であり、さらなるエネルギー密度の向上が必要とされている。

【0003】これに対し、特開昭64-14882には、活性炭を主体とする電極を正極とし、X線回折による[002]面の面間隔が $0.338\sim 0.356\text{ nm}$ である炭素材料にあらかじめリチウムイオンを吸蔵させた電極を負極とする上限電圧 3 V の二次電源が、また、特開平8-107048には、リチウムイオンを吸蔵、脱離しうる炭素材料にあらかじめ化学的方法又は電気化

学的方法でリチウムイオンを吸蔵させた炭素材料を負極に用いる電池が、また、特開平9-55342には、リチウムイオンを吸蔵、脱離しうる炭素材料をリチウムと合金を形成しない多孔質集電体に担持させる負極を有する、上限電圧 4 V の二次電源が、提案されている。しかしこれらの二次電源は、負極の炭素材料にあらかじめリチウムイオンを吸蔵させる工程を必要とする問題があった。

【0004】また、電気二重層キャパシタ以外に大電流充放電可能な電源にはリチウムイオン二次電池がある。リチウムイオン二次電池は電気二重層キャパシタに比べて高電圧かつ高容量という性質を有するが、抵抗が高く、急速充放電サイクルによる寿命が電気二重層キャパシタに比べて著しく短い問題があった。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】そこで本発明は、急速充放電が可能で、高耐電圧かつ高容量でエネルギー密度が高く、充放電サイクル信頼性の高い二次電源を提供することを目的とする。

【0006】

【課題を解決するための手段】本発明は、活性炭を主体とする正極と、ラマンスペクトルにおける 1360 cm^{-1} 近傍のピーク強度 I_{1360} と 1580 cm^{-1} 近傍のピーク強度 I_{1580} の比 I_{1360}/I_{1580} が $0.12\sim 1.0$ であるリチウムイオンを吸蔵、脱離しうる炭素材料と I_{1360}/I_{1580} が $0.01\sim 0.115$ である黒鉛化した炭素材料とを含む負極と、リチウム塩を含む有機電解液と、を有することを特徴とする二次電源を提供する。

【0007】また、本発明は、活性炭を主体とする正極と、リチウムイオンを吸蔵、脱離しうる炭素材料を含む負極と、リチウム塩を含む有機電解液と、を有する二次電源において、前記負極には、ラマンスペクトルにおける 1360 cm^{-1} 近傍のピーク強度 I_{1360} と 1580 cm^{-1} 近傍のピーク強度 I_{1580} の比 I_{1360}/I_{1580} が $0.01\sim 0.115$ である黒鉛化した気相成長炭素繊維が $5\sim 20$ 質量%含まれることを特徴とする二次電源を提供する。

【0008】本明細書において、リチウムイオンを吸蔵、脱離しうる炭素材料を主体とする負極と集電体とを接合して一体化させたものを負極体という。正極体についても同様の定義とする。また、二次電池も電気二重層キャパシタも二次電源の1種であるが、本明細書では、正極に活性炭を含み、負極にリチウムイオンを吸蔵、脱離しうる炭素材料を含む特定の構成の二次電源を単に二次電源という。

【0009】一般に炭素のラマンスペクトルでは、 1360 cm^{-1} 近傍と 1580 cm^{-1} 近傍とにピークが現れる。 1360 cm^{-1} 近傍のピークはDバンドのピークであり乱層構造に起因する。 1580 cm^{-1} 近傍のピークはGバンドのピークであり炭素の黒鉛構造に起因する。

したがって黒鉛構造のエッジ面が多いとこのピーク強度比 I_{1360} / I_{1580} は大きくなり、ベーサル面が多いと強度比は小さくなる。また、 I_{1360} / I_{1580} は炭素の黒鉛化度を示すパラメータでもあり、この値が小さいほど黒鉛化が進んでいる。本発明では導電剤として黒鉛化炭素を使用するので、黒鉛化が進んでいる炭素の方が好ましい。

【0010】そのため、本発明の二次電源においては、 I_{1360} / I_{1580} が0.01~0.115の炭素材料を使用する。この値が0.115超の炭素材料では黒鉛化が進んでいないため、負極の抵抗低減の効果がほとんど見られない。一方、0.01未満の炭素材料は得ることが困難である。好ましくは0.03~0.115であり、さらに好ましくは0.05~0.11である。

【0011】なお、本明細書において1580 cm^{-1} 近傍のピーク及び1360 cm^{-1} 近傍のピークは、それぞれ1565~1595 cm^{-1} に現れるピーク及び1345~1375 cm^{-1} に現れるピークを示すものとする。

【0012】本発明における特定のラマンスペクトル特性を有する黒鉛化した炭素材料（以下、本発明における黒鉛化炭素という。）の原料、製法等は特に限定されない。例えば石油系、石炭系のコークス、ピッチ等を原料として最終的に2800℃以上で熱処理すると黒鉛化した炭素材料が得られる。本発明における黒鉛化炭素としては、原料として気相成長炭素繊維（以下、VGCFという。）を用いて、黒鉛化したものであることが好ましい。VGCFは、鉄微粒子を触媒としてベンゼン蒸気を1000℃付近で熱分解させることにより得られる。得られたVGCFを不活性雰囲気中、2800℃以上で熱処理すると黒鉛化できる。

【0013】本発明では、負極中に本発明における黒鉛化炭素が含まれることにより、負極の抵抗が低減でき、その結果二次電源の抵抗を低減できるため、高出力放電に適する二次電源を得られる。負極の抵抗が低減する機構としては、黒鉛化炭素自体の抵抗が低いことに加え、黒鉛化炭素の存在によりリチウムイオンを吸蔵、脱離しうる炭素材料間の導電性を高められるためと思われる。特に黒鉛化したVGCFを用いると前記炭素材料間の導電性を高める効果大きい。黒鉛化したVGCFを使用する場合、その効果を高めるためには実質的に繊維径が0.1~20 μm 、特に1~10 μm であることが好ましく、実質的に繊維長が1~100 μm 、特に5~50 μm であることが好ましい。

【0014】負極中の、本発明における黒鉛化炭素の量は、5~20質量%が好ましい。5質量%未満では、負極の抵抗を低減できない。一方、20質量%超では、特に黒鉛化したVGCF等の繊維を添加する場合、負極の密度を上げることができず、負極容量が低下する。より好ましくは、8~15質量%である。

【0015】一般にリチウムイオン二次電池の場合は、

正極はリチウム含有遷移金属酸化物を主体とする電極、負極はリチウムイオンを吸蔵、脱離しうる炭素材料を主体とする電極であり、充電によりリチウムイオンが正極のリチウム含有遷移金属酸化物から脱離し、負極のリチウムイオンを吸蔵、脱離しうる炭素材料へ吸蔵され、放電により負極からリチウムイオンが脱離し、正極にリチウムイオンが吸蔵される。したがって、本質的には電解液中のリチウムイオンは電池の充放電に関与しない。

【0016】一方、本発明の二次電源は、充電により電解液中のアニオンが正極の活性炭に吸着し、電解液中のリチウムイオンが負極のリチウムイオンを吸蔵、脱離しうる炭素材料へ吸蔵される。そして放電により負極からリチウムイオンが脱離し、正極では前記アニオンが脱着される。すなわち、本発明の二次電源では充放電に電解液の溶質が本質的に関与しており、リチウムイオン電池とは充放電の機構が異なっている。また、リチウムイオン二次電池のように正極活物質自体にリチウムイオンが吸蔵、脱離することがないため、本発明の二次電源は充放電サイクル信頼性に優れている。

【0017】正極に活性炭、負極にリチウムイオンを吸蔵、脱離しうる炭素材料を用いた二次電源では、電解液に溶解しているイオンが充放電に関与する。したがって、電解液の溶質濃度が低い場合には十分に充電できなくなるおそれがある。溶質濃度としては0.5~2.0 mol/L 、特に0.75~1.5 mol/L が好ましい。

【0018】本発明の二次電源では、1度目の充放電サイクルにおける負極のサイクル効率はずしも100%ではなく、吸蔵されたリチウムイオンで脱離しないものもある。その場合、電解液中のリチウムイオン濃度が減少し次の充電から十分に充電できないおそれがある。で、正極にリチウム含有遷移金属酸化物を添加して特性劣化を防ぐことが好ましい。この方法により、負極から脱離できないリチウムイオンを補うことができる。この場合、正極中に含まれるリチウム含有遷移金属酸化物は0.1~20質量%、特に3~15質量%が好ましい。0.1質量%未満ではその効果が小さく、一方、20質量%超ではリチウム含有遷移金属酸化物の容量が大きいため、活性炭電極の特徴の高出力かつ高信頼性という二次電源性能が得られなくなる。

【0019】上記リチウム含有遷移金属酸化物としては、V、Mn、Fe、Co、Ni、Zn及びWからなる群から選ばれる1種以上の遷移金属とリチウムとの複合酸化物が好ましい。特に、Mn、Co及びNiからなる群から選ばれる1種以上とリチウムとの複合酸化物が好ましく、なかでも $\text{Li}_x\text{Co}_y\text{Ni}_{1-x-y}\text{O}_2$ 又は $\text{Li}_2\text{Mn}_z\text{O}_4$ （ただし、 $0 < x < 2$ 、 $0 \leq y \leq 1$ 、 $0 < z < 2$ 。）で表される化合物が好ましい。

【0020】本発明において、正極に含まれる活性炭は、比表面積が800~3000 m^2/g であることが

好ましい。活性炭の原料、賦活条件は限定されないが、例えば原料としてはやしがら、フェノール樹脂、石油コークス等が挙げられ、賦活方法としては水蒸気賦活法、溶融アルカリ賦活法等が挙げられる。本発明では特に、水蒸気賦活したやしがら系活性炭又は水蒸気賦活したフェノール樹脂系活性炭が好ましい。また、正極の抵抗を低くするために、正極中に導電材として導電性のカーボンブラック又は黒鉛を含ませておくのも好ましく、このとき導電材は正極中に0.1~20質量%であることが好ましい。

【0021】正極体の作製方法としては、例えば活性炭粉末にバインダとしてポリテトラフルオロエチレンを混合し、混練した後シート状に成形して正極とし、これを集電体に導電性接着剤を用いて固定する方法がある。また、バインダとしてポリフッ化ビニリデン、ポリアミドイミド、ポリイミド等を用い、これらを溶解したワニスに活性炭粉末を分散させ、この液をドクターブレード法等によって集電体上に塗工し、乾燥して得てもよい。正極中に含まれるバインダの量は、正極体の強度と容量等の特性とのバランスから質量比で1~20%であることが好ましい。

【0022】本発明におけるリチウムイオンを吸蔵、脱離しうる炭素材料は、X線回折の測定による【002】面の面間隔が0.335~0.410nmであることが好ましい。面間隔が0.410nm超の炭素材料は充放電サイクルにおいて劣化しやすい。具体的には石油コークス、メソフェーズピッチ系炭素材料又は気相成長炭素繊維を800~3000℃で熱処理した材料、天然黒鉛、人造黒鉛、難黒鉛性炭素材料等が挙げられる。本発明ではこれらの材料はいずれも好ましく使用できる。このなかでも【002】面の面間隔が0.335~0.337nmの難黒鉛性炭素材料や、天然黒鉛又は易黒鉛性炭素材料を2800℃以上で熱処理した【002】面の面間隔が0.335~0.337nmの材料は、リチウムイオン吸蔵、脱離の電位が低く好ましい。

【0023】なお、本発明において負極に含有されるリチウムイオンを吸蔵、脱離しうる炭素材料は黒鉛系の炭素材料であってもラマンスペクトルにおける I_{1350}/I_{1580} の値は通常0.01~0.115の範囲には入らず、通常0.12~1.0の範囲である。

【0024】本発明における負極体は、正極体同様ポリテトラフルオロエチレンをバインダとしてリチウムイオンを吸蔵、脱離しうる炭素材料と本発明における黒鉛化炭素とを混練してシート状に成形し、導電性接着剤を用いて集電体に接着させて得られる。また、ポリフッ化ビニリデン、ポリアミドイミド又はポリイミドをバインダとし、バインダとなる樹脂又はその前駆体を有機溶媒に溶解させた液に前記炭素材料及び前記黒鉛化炭素を分散させ、集電体に塗工し、乾燥させて得る方法もある。

【0025】集電体に液を塗工して負極体を得る方法に

において、バインダとなる樹脂又はその前駆体を溶解させる溶媒は限定されないが、バインダを構成する樹脂又はその前駆体を容易に溶解でき、入手も容易であることからN-メチル-2-ピロリドン（以下、NMPという）が好ましい。ここで、ポリアミドイミドの前駆体又はポリイミドの前駆体とは、加熱することにより重合してそれぞれポリアミドイミド又はポリイミドとなるものをいう。

【0026】上に挙げたバインダは、加熱することにより硬化し、耐薬品性、機械的性質、寸法安定性に優れる。熱処理の温度は200℃以上であることが好ましい。200℃以上であれば、ポリアミドイミドの前駆体又はポリイミドの前駆体であっても通常重合して、それぞれポリアミドイミド又はポリイミドとなる。また、熱処理する雰囲気は窒素、アルゴン等の不活性雰囲気又は133Pa以下の減圧下が好ましい。ポリアミドイミド又はポリイミドは、本発明で使用される有機電解液に対する耐性があり、また負極から水分を除去するために300℃程度の高温加熱又は減圧下の加熱をしても充分耐性がある。

【0027】本発明における有機電解液に含まれるリチウム塩は、 LiPF_6 、 LiBF_4 、 LiClO_4 、 $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2$ 、 $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{Li}$ 、 $\text{LiC}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_3$ 、 LiAsF_6 及び LiSbF_6 からなる群から選ばれる1種以上が好ましい。溶媒はエチレンカーボネート、プロピレンカーボネート、ブチレンカーボネート、ジメチルカーボネート、エチルメチルカーボネート、ジエチルカーボネート、スルホラン及びジメトキシエタンからなる群から選ばれる1種以上を含むことが好ましい。これらのリチウム塩と溶媒とからなる電解液は耐電圧が高く、電気伝導度も高い。

【0028】上記溶媒のなかでも、特にプロピレンカーボネートを含む溶媒が好ましい。活性炭は上記の溶媒のなかで特にプロピレンカーボネートに対して安定であり、電解液溶媒中にプロピレンカーボネートは50%以上含まれることが好ましい。しかし、プロピレンカーボネート以外の溶媒系ではリチウムイオンを吸蔵、脱離しうる炭素材料である黒鉛系の炭素材料を、プロピレンカーボネートを含む溶媒系で使用するとしリチウムイオンを吸蔵できない。この場合、電解液中に12-クラウン-4等のクラウンエーテルを添加すると黒鉛系の炭素材料でもリチウムイオンの吸蔵が可能になる。このときのクラウンエーテルの濃度は電解液に対し0.1~10質量%が好ましい。0.1質量%未満ではクラウンエーテル添加の効果は見られず、10質量%超では正極の劣化が大きい。

【0029】また、特に好ましい電解液は、正極の活性炭と組み合わせたときに高性能が得られる LiBF_4 を含むプロピレンカーボネート溶液であり、充放電サイクル特性及び電圧印加特性に優れる。

【0030】

【実施例】次に、実施例（例1、2）及び比較例（例3）により本発明をさらに具体的に説明するが、本発明はこれらにより限定されない。なお、例1～3におけるセルの作製及び測定はすべて露点が -60°C 以下のアルゴングローブボックス中で行った。

【0031】【例1】フェノール樹脂を原料として水蒸気賦活法によって得られた比表面積 $2000\text{m}^2/\text{g}$ の活性炭80質量%、導電性カーボンブラック10質量%、及びバインダとしてのポリテトラフルオロエチレン10質量%からなる混合物をエタノールを加えて混練し、圧延した後、 200°C で2時間真空乾燥して電極シートを得た。この電極シートから大きさ $6\text{cm}\times 3\text{cm}$ 、厚さ $150\mu\text{m}$ の電極を得て、ポリアミドイミドをバインダとする導電性接着剤を用いてアルミニウム箔に接合し、減圧下で 300°C で2時間熱処理し、正極体とした。

【0032】次に、リチウムイオンを吸蔵、脱離しうる炭素材料として、X線回折による【002】面の面間隔 0.336nm 、粒径 $6\mu\text{m}$ の黒鉛化メソカーボンマイクロビーズ（大阪ガス社製、ラマンスペクトルの強度比 I_{1360}/I_{1580} は 0.14 ）と、ラマンスペクトルの強度比 I_{1360}/I_{1580} が 0.06 の黒鉛化したVGCFとを、ポリフッ化ビニリデンをNMPに溶解した溶液に分散させて、銅からなる集電体に塗布し乾燥して負極体を得た。負極中の黒鉛化メソカーボンマイクロビーズ：黒鉛化したVGCF：ポリフッ化ビニリデンは、質量比で $8:1:1$ であった。この負極体をさらにロールプレス機でプレスし、大きさ $6\text{cm}\times 3\text{cm}$ 、厚さ $15\mu\text{m}$ の*

* 負極が形成された負極体とした。

【0033】上記のように得られた正極体と負極体をポリプロピレン製のセパレータを介して対向させ、 1mol/L の LiBF_4 をエチレンカーボネートとジエチルカーボネートの混合溶媒（体積比で $1:1$ ）に溶解した溶液に十分な時間含浸させて、二次電源を得た。この二次電源の初期容量を測定後、充放電電流 180mA で 4.2V から 2.75V までの範囲で充放電サイクル試験を行い、 1000 サイクル後の容量を測定し、容量変化率を算出した。結果を表1に示す。

【0034】【例2】リチウムイオンを吸蔵、脱離しうる炭素材料を、X線回折による【002】面の面間隔 0.373nm 、粒径 $19\mu\text{m}$ 、ラマンスペクトルの強度比 I_{1360}/I_{1580} が 0.76 の難黒鉛性炭素材料に変更し、負極の厚さを $26\mu\text{m}$ とした以外は例1と同様にして負極体を得た。上記負極体を用い、電解液として 1mol/L の LiBF_4 をエチレンカーボネートとプロピレンカーボネートとの混合溶媒（体積比で $1:1$ ）に溶解した溶液を用いた以外は例1と同様にして二次電源を作製し、例1と同様に評価した。結果を表1に示す。

【0035】【例3】黒鉛化したVGCFを加えず、負極中の難黒鉛性炭素材料とポリフッ化ビニリデンとの含有割合を質量比で $9:1$ とした以外は例2と同様にして負極体を得た。この負極体を用いた以外は例1と同様にして二次電源を作製し、例1と同様に評価した。結果を表1に示す。

【0036】

【表1】

	初期容量 (mAh)	1000サイクル後容量変化率 (%)
例1	3.20	-9.2
例2	2.38	-7.5
例3	2.01	-24.4

【0037】

【発明の効果】本発明によれば、耐電圧が高く、容量が※

※大きく、かつ急速充放電サイクル信頼性の高い二次電源を提供できる。

フロントページの続き

Fターム(参考) 5H003 AA01 AA02 AA04 BA01 BB04
BC02 BD00 BD03 BD04
5H029 AJ02 AJ03 AJ05 AK03 AK08
AK18 AL07 AM03 AM04 AM05
AM07 CJ02 HJ00 HJ02 HJ04